


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 51/215, 51/25, B01J 23/652 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/20592 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. April 1999 (29.04.99) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06414 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Oktober 1998 (09.10.98) (30) Prioritätsdaten: 197 45 902.1 17. Oktober 1997 (17.10.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CELANESE GMBH Lurgallee 14 [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORCHERT, Holger [DE/DE]; Margreiderstrasse 14, D-67278 Bockenheim a.d. Weinstrasse (DE). DINGERDISSEN, Uwe [DE/DE]; Linneweg 1, D-64342 Seeheim-Jugenheim (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. |

(54) Title: METHOD FOR SELECTIVELY PRODUCING ACETIC ACID THROUGH THE CATALYTIC OXIDATION OF ETHANE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN HERSTELLUNG VON ESSIGSÄURE DURCH KATALYTISCHE OXIDATION VON ETHAN

(57) Abstract

The invention relates to a method for selectively producing acetic acid from a gaseous feedstock of ethane, ethylene or mixtures thereof and oxygen at a high temperature. Said gaseous feedstock is brought together with a catalyst containing the elements Mo, Pd, X and Y in the gram-atomic ratios a:b:c:d in combination with oxygen: $\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{X}_c\text{Y}_d$ (I). Symbols X and Y have the following meaning: X represents one or several of the elements chosen from the group Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te and W; Y represents one or several of the elements chosen from the group B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Nb, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti and U, the indices a, b, c, d and x represent the gram-atomic ratios of the corresponding elements: a=1, b=0.0001 to 0.01, c=0.4 to 1 and d=0.005 to 1. The space-time yield in the oxidation to acetic acid using the inventive method is > 150 kg/hm³. The selectivity of the oxidation reaction of ethane and/or ethylene to acetic acid is especially ≥ 70 mol %.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure aus einer gasförmigen Einspeisung von Ethan, Ethylen oder Gemischen davon sowie Sauerstoff bei erhöhter Temperatur. Die gasförmige Einspeisung wird mit einem Katalysator zusammengebracht, der die Elemente Mo, Pd, X und Y in den Grammatomverhältnissen a:b:c:d in Kombination mit Sauerstoff enthält: $\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{X}_c\text{Y}_d$ (I). Die Symbole X und Y haben folgende Bedeutung: X steht für eines oder mehrere der Elemente ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te und W; Y steht für eines oder mehrere der Elemente ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Nb, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti und U; die Indizes a, b, c, d und x stehen für die Grammatomverhältnisse der entsprechenden Elemente: a=1; b=0,0001 bis 0,01; c=0,4 bis 1; und d=0,005 bis 1. Die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Oxidation zu Essigsäure liegt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei > 150 kg/hm³. Die Selektivität der Oxidationsreaktion von Ethan und/oder Ethylen zu Essigsäure liegt insbesondere bei ≥ 70 Mol%.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|
| AL Albanien | ES Spanien | LS Lesotho | SI Slowenien |
| AM Armenien | FI Finnland | LT Litauen | SK Slowakei |
| AT Österreich | FR Frankreich | LU Luxemburg | SN Senegal |
| AU Australien | GA Gabun | LV Letland | SZ Swasiland |
| AZ Aserbaidschan | GB Vereinigtes Königreich | MC Monaco | TD Tschad |
| BA Bosnien-Herzegowina | GE Georgien | MD Republik Moldau | TG Togo |
| BB Barbados | GH Ghana | MG Madagaskar | TJ Tadschikistan |
| BE Belgien | GN Guinea | MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM Turkmenistan |
| BF Burkina Faso | GR Griechenland | ML Mali | TR Türkei |
| BG Bulgarien | HU Ungarn | MN Mongolei | TT Trinidad und Tobago |
| BJ Benin | IE Irland | MR Mauretanien | UA Ukraine |
| BR Brasilien | IL Israel | MW Malawi | UG Uganda |
| BY Belarus | IS Island | MX Mexiko | US Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA Kanada | IT Italien | NE Niger | UZ Usbekistan |
| CF Zentralafrikanische Republik | JP Japan | NL Niederlande | VN Vietnam |
| CG Kongo | KE Kenia | NO Norwegen | YU Jugoslawien |
| CH Schweiz | KG Kirgisistan | NZ Neuseeland | ZW Zimbabwe |
| CI Côte d'Ivoire | KP Demokratische Volksrepublik Korea | PL Polen | |
| CM Kamerun | KR Republik Korea | PT Portugal | |
| CN China | KZ Kasachstan | RO Rumänien | |
| CU Kuba | LC St. Lucia | RU Russische Föderation | |
| CZ Tschechische Republik | LI Liechtenstein | SD Sudan | |
| DE Deutschland | LK Sri Lanka | SE Schweden | |
| DK Dänemark | LR Liberia | SG Singapur | |
| EE Estland | | | |

Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure durch katalytische Oxidation von Ethan

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Ethan und /oder Ethylen in Gegenwart eines Palladium enthaltenden Katalysators.

10

Die oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethylen in der Gasphase, bei Temperaturen $> 500^{\circ}\text{C}$ ist beispielsweise aus US-A-4,250,346, US-A-4,524,236 und US-A-4,568,790 bekannt.

15

So beschreibt die US-A-4,250,346 die Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung, die die Elemente Molybdän, X und Y im Verhältnis a:b:c enthält zur Umwandlung von Ethan in Ethylen, worin X gleich Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, und/oder W ist und Y gleich Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl und/oder U ist und a gleich 1, b gleich 0,05 bis 1 und c gleich 0 bis 2 ist. Der Gesamtwert von c für Co, Ni und/oder Fe muß dabei weniger als 0,5 betragen.

20

Die Reaktion wird vorzugsweise in Anwesenheit von zugefügtem Wasser durchgeführt. Die offenbarten Katalysatoren können ebenfalls zur Oxidation von Ethan zu Essigsäure verwendet werden, wobei die Effizienz der Umwandlung zu Essigsäure bei ca. 18 %, bei einer Ethan-Umwandlung von 7,5%, liegt.

25

Die vorstehend genannten Schriften beschäftigen sich hauptsächlich mit der Herstellung von Ethylen, weniger mit der gezielten Herstellung von Essigsäure.

30

Dagegen beschreibt die EP-B-0 294 845 ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure aus Ethan, Ethylen oder Gemischen davon mit Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysatorgemisches, welches mindestens A.) einen calcinierten Katalysator der Formel Mo_xV_y oder $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Z}_z$, worin Z eines oder mehrere der Metalle

Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ce, Al, Ti, Zr, Hf, Pb, Nb, Ta, As, Sb, Bi, Cr, W, U, Te, Fe, Co und Ni sein kann, und x gleich 0,5 bis 0,9 ist, y gleich 0,1 bis 0,4 ist; und z gleich 0,001 bis 1 ist und

B.) einen Ethylenhydratationskatalysator und/oder Ethylenoxidationskatalysator

- 5 enthält. Bei der zweiten Katalysatorkomponente B handelt es sich insbesondere um einen Molekularsiebkatalysator oder einen Palladium enthaltenden Oxidationskatalysator.

Bei der Verwendung des beschriebenen Katalysatorgemisches und Einspeisung eines Gasgemisches bestehend aus Ethan, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf
10 durch den Katalysator enthaltenden Reaktor beträgt die maximale Selektivität 27% bei einem Ethanumsatz von 7%. Die hohen Umsatzraten von Ethan werden gemäß der EP 0 294 845 nur mit dem beschriebenen Katalysatorgemisch, nicht jedoch mit einem einzigen, die Komponenten A und B enthaltenden Katalysator erreicht.

- 15 Ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines Produktes, das Ethylen und/oder Essigsäure enthält wird in EP-B-0 407 091 beschrieben. Hierbei werden Ethan und/oder Ethylen und ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas bei erhöhter Temperatur mit einer Katalysatorzusammensetzung, die die Elemente A, X und Y enthält, in Kontakt gebracht. A ist hierbei $\text{Mo}_9\text{Re}_6\text{W}_6$, X ist Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V
20 und/oder W und Y ist Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl und/oder U. Die maximalen Selektivitäten, die bei Verwendung des beschriebenen Katalysators bei der Oxidation von Ethan zu Essigsäure erzielt werden konnten, betragen 78%. Als weitere Nebenprodukte werden Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Ethylen gebildet.

- 25 In der deutschen nicht-vorveröffentlichten Patentanmeldung P 19630832.1 wird ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure aus einer gasförmigen Einspeisung von Ethan, Ethylen oder Gemischen davon sowie Sauerstoff bei erhöhter Temperatur beschrieben. Die Einspeisung wird dabei mit einem Katalysator zusammengebracht, der die Elemente Mo, Pd, X und Y in Kombination mit
30 Sauerstoff enthält.

3

X steht dabei für eines oder mehrere der Elemente ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te und W und Y steht für eines oder mehrere der Elemente ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl und U;

- 5 Die Grammatomverhältnisse für die entsprechenden Elemente werden dabei wie folgt angegeben: a (Mo) = 1; b (Pd) > 0; c (X) > 0; und d (Y) = 0 - 2.

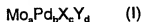
Die in oben genannter Anmeldung beschriebenen Katalysatoren zeigen eine maximale Raum-Zeit-Ausbeute von 149 kg/hm³ bei einer Essigsäureselektivität von > 60 Mol%. Raum-Zeit-Ausbeuten kennzeichnen die Menge der produzierten Essigsäure pro Zeit und Katalysatorvolumen. Höhere Raum-Zeit-Ausbeuten sind wünschenswert, da hierdurch die Größe der Reaktoren sowie die Menge des im Kreis geführten Gases verringert werden können.

- 10 Es besteht daher die Aufgabe ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt Ethan und/oder Ethylen in einfacher Weise, gezielt und mit hoher Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute unter möglichst milden Reaktionsbedingungen zu Essigsäure zu oxidieren.
- 15 Es besteht daher die Aufgabe ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt Ethan und/oder Ethylen in einfacher Weise, gezielt und mit hoher Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute unter möglichst milden Reaktionsbedingungen zu Essigsäure zu oxidieren.
- 20 Überraschend wurde nun gefunden, daß es möglich ist, bei Verwendung eines Katalysators, der die Elemente Molybdän und Palladium und eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Chrom, Mangan, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Tellur und/oder Wolfram enthält, Ethan und/oder Ethylen unter relativ milden Bedingungen, in einfacher Weise mit hoher Selektivität und hervorragenden Raum-Zeit-Ausbeuten zu Essigsäure zu oxidieren.
- 25

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure aus einer gasförmigen Einspeisung aus Ethan, Ethylen oder Gemischen davon sowie Sauerstoff bei erhöhter Temperatur, wobei die gasförmige Einspeisung mit einem Katalysator zusammengebracht wird, der die Elemente Mo, Pd, X und Y in

30

den Grammatomverhältnissen a:b:c:d in Kombination mit Sauerstoff enthält



5 und die Symbole X und Y folgende Bedeutung haben:

X steht für eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe: Cr, Mn, Ta, Ti, V, Te und W, insbesondere V und W;

Y steht für eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe: B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Cu, Rh, Ir, Au, Ag, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Nb,

10 Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl und U, insbesondere Nb, Ca, Sb und Li.

Die Indizes a, b, c und d stehen für die Grammatomverhältnisse der entsprechenden Elemente, wobei

a = 1,

15 b = 0,0001 bis 0,01,

c = 0,4 bis 1 und

d = 0,005 bis 1 ist.

20 Sofern X und Y für mehrere verschiedene Elemente stehen, können die Indices c und d ebenfalls mehrere unterschiedliche Werte annehmen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen Katalysator zur selektiven Herstellung von Essigsäure enthaltend die Elemente Mo, Pd, X und Y in den Grammatomverhältnissen a:b:c:d in Kombination mit Sauerstoff.

25 Die Grammatomverhältnisse a:b:c:d liegen vorzugsweise in folgenden Bereichen:

a = 1;

b = 0,0001 bis 0,005;

c = 0,5 bis 0,8 und

30 d = 0,01 bis 0,3.

Palladiumgehalte im Katalysator, die über der angegebenen Obergrenze liegen führen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zu einer Begünstigung der Kohlendioxidbildung. Ferner werden höhere Palladiumgehalte allgemein auch deshalb vermieden, da sie den Katalysator unnötig verteuern. Dagegen wird bei

5 Palladiumgehalten unterhalb des angegebenen Grenzwertes eine Bevorzugung der Ethylenbildung beobachtet.

Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäß verwendete Katalysator außer den Elementen Molybdän und Palladium noch Vanadium, Niob, Antimon und Kalzium in

10 Kombination mit Sauerstoff. Die Grammatomverhältnisse a:b:c¹:d¹:d²:d³ der Elemente Mo:Pd:V:Nb:Sb:Ca sind vorzugsweise wie folgt:

a (Mo)=1;

b (Pd)= 0,0001 bis 0,005, insbesondere 0,0001 bis 0,001;

c¹ (V)= 0,4 bis 1,0;

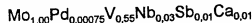
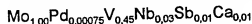
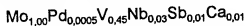
15 d¹ (Nb)= 0,01 bis 0,2;

d² (Sb)= 0,01 bis 0,3;

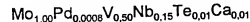
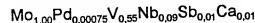
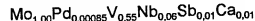
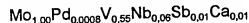
d³ (Ca)= 0,01 bis 0,3;

Beispiele für derartige im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzte

20 Katalysatorzusammensetzungen sind:



25 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,45}\text{Nb}_{0,06}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$



30 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,50}\text{Nb}_{0,09}\text{W}_{0,01}\text{Pd}_{0,0003}$

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren können nach den herkömmlichen Verfahren hergestellt werden. Hierzu geht man von einer Aufschlämmung, insbesondere einer wässrigen Lösung, die die einzelnen Ausgangskomponenten der Elemente entsprechend ihrer Anteile enthält, aus.

5

Die Ausgangsmaterialien der Einzelkomponenten zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators sind neben den Oxiden vorzugsweise in Wasser lösliche Substanzen wie Ammoniumsalze, Nitrate, Sulfate, Halogenide, Hydroxide und Salze organischer Säuren, die durch Erwärmung in die entsprechenden Oxide umgewandelt werden können. Zur Vermischung der Komponenten werden wäßrige Lösungen oder Suspensionen der Metallsalze hergestellt und vermischt.

10

Bei Molybdän empfiehlt es sich aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit als Ausgangsverbindungen die entsprechenden Molybdate, wie z.B. Ammoniummolybdat, einzusetzen.

15

Als Palladiumverbindungen kommen beispielsweise Palladium(II)-chlorid, Palladium(II)-sulfat, Palladium(II)-tetraminnitrat, Palladium(II)-nitrat sowie Palladium(II)-acetylacetonat in Frage.

20

Die erhaltene Reaktionsmischung wird dann 5 Minuten bis 5 Stunden bei 50 bis 100 °C gerührt. Anschließend wird das Wasser entfernt und der verbleibende Katalysator bei einer Temperatur von 50 bis 150°C, insbesondere 80 bis 120°C getrocknet.

25

Für den Fall, daß der erhaltene Katalysator anschließend noch einem Kalzinierungsprozeß unterworfen wird, empfiehlt es sich den getrockneten und pulverisierten Katalysator bei einer Temperatur im Bereich von 100°C bis 800°C, insbesondere 200 bis 500°C in Gegenwart von Stickstoff, Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases zu kalzinieren. Die Zeitdauer beträgt 2 bis 24 Stunden.

30

- Der Katalysator kann ohne ein entsprechendes Trägermaterial eingesetzt werden oder mit einem solchen gemischt oder auf ein solches aufgebracht werden. Geeignet sind übliche Trägermaterialien, wie z.B. poröses Siliziumdioxid, geglühtes Siliziumdioxid, Kieselgur, Kieselgel, poröses oder nicht poröses Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Thoriumdioxid, Lanthanoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Zinnoxid, Cerdioxid, Zinkoxid, Boroxid, Bornitrid, Borcarbid, Borphosphat, Zirkoniumphosphat, Aluminiumsilikat, Siliziumnitrid oder Siliziumcarbid aber auch Glas-, Kohlefaser-, Metalloxid- oder Metallnetze oder entsprechende Monolithe.
- 10 Bevorzugte Trägermaterialien haben eine Oberfläche von weniger als 100 m²/g. Bevorzugte Trägermaterialien sind Siliziumdioxid und Aluminiumoxid mit geringer spezifischer Oberfläche. Der Katalysator kann nach der Formgebung als regelmäßig oder unregelmäßig geformter Trägerkörper oder aber in Pulverform als heterogener Oxidationskatalysator eingesetzt werden.
- 15 Die Reaktion kann in der Wirbelschicht oder in einem Festbettreaktor durchgeführt werden. Für den Einsatz in einer Wirbelschicht wird der Katalysator auf eine Korngröße im Bereich von 10 bis 200 µm gemahlen.
- 20 Die gasförmige Einspeisung enthält Ethan und/oder Ethylen, welche als reine Gase oder in Mischung mit einem oder mehreren anderen Gasen dem Reaktor zugeführt werden. Als solche zusätzlichen oder Trägergase kommen beispielsweise Stickstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Luft und/oder Wasserdampf in Frage. Das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas kann Luft oder ein an molekulare Sauerstoff reicheres oder ärmeres Gas als Luft, z.B. Sauerstoff, sein. Der Anteil des Wasserdampfes kann im Bereich von 0 bis 50 Vol% liegen. Höhere Wasserdampfkonzentrationen würden die Aufarbeitung der anfallenden wässrigen Essigsäure aus verfahrenstechnischen Gründen unnötig verteuern. Das Verhältnis von Ethan/Ethylen zu Sauerstoff liegt günstigerweise im Bereich zwischen 1:1 und 10:1, vorzugsweise 2:1 und 8:1. Höhere Sauerstoffgehalte sind bevorzugt, da der erreichbare Ethanumsatz und somit die Ausbeute an Essigsäure höher ist. Bevorzugt ist die Zugabe von Sauerstoff oder des molekulare Sauerstoff enthaltenen Gases in
- 30

8

einem Konzentrationsbereich außerhalb der Explosionsgrenzen unter Reaktionsbedingungen, da hierdurch die Durchführung des Verfahrens vereinfacht wird. Allerdings ist es auch möglich das Ethan/Ethylen zu Sauerstoffverhältnis innerhalb der Explosionsgrenzen einzustellen.

5

Die Reaktion wird bei Temperaturen zwischen 200 und 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C durchgeführt. Der Druck kann atmosphärisch oder superatmosphärisch sein, z.B. im Bereich zwischen 1 und 50 bar, bevorzugt 1 bis 30 bar.

- 10 Die Reaktion kann in einem Festbett- oder Wirbelschichtreaktor durchgeführt werden. Zweckmäßigerweise wird Ethan zunächst mit den inerten Gasen wie Stickstoff oder Wasserdampf gemischt, bevor Sauerstoff oder das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas zugeführt wird. Die vermischten Gase werden bevorzugt in einer Vorheizzone auf die Reaktionstemperatur vorgeheizt, bevor das Gasgemisch mit dem
- 15 Katalysator in Kontakt gebracht wird. Aus dem Reaktorabgas wird Essigsäure durch Kondensation abgetrennt. Die übrigen Gase werden an den Reaktoreingang zurückgeführt, wo Sauerstoff oder das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas sowie Ethan und/oder Ethylen zudosiert wird.

- 20 Bei einem Vergleich der erfindungsgemäßen Katalysatoren mit denen im Stand der Technik bekannten findet man, daß mit den vorliegenden Katalysatoren unter gleichen Reaktionsbedingungen (Reaktionseingangsgas, Druck, Temperatur) höhere Raum-Zeit-Ausbeuten und Essigsäureselektivitäten erreicht werden.

- 25 Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators liegt die Selektivität bei der Oxidation von Ethan und/oder Ethylen zu Essigsäure bei ≥ 70 Mol%, vorzugsweise ≥ 80 Mol%, insbesondere ≥ 90 Mol%, und die Raum-Zeit-Ausbeute bei > 150 kg/hm³, insbesondere > 200 kg/hm³ vorzugsweise > 300 kg/hm³, so daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren im Vergleich mit dem Stand der Technik eine Erhöhung
- 30 der Essigsäureausbeuten, bei gleichzeitiger Verminderung des Anfalls von ungewünschten Nebenprodukten, auf einfache Weise erzielt werden kann.

Beispiele:

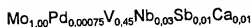
Die in den Beispielen aufgeführte Katalysatorzusammensetzung ist in relativen Atomverhältnissen angegeben.

5

Katalysatorpräparation:

Katalysator (I):

10 Ein Katalysator mit folgender Zusammensetzung wurde hergestellt:



Lösung 1:

40 g Ammoniummolybdat in 100 ml Wasser

15

Lösung 2:

12,0 g Ammoniummetavanadat in 200 ml Wasser

Lösung 3:

20

4,19 g Nioboxalat, 0,96 g Antimonoxalat, 0,68 g Calciumnitrat in 100 ml Wasser

Lösung 4:

0,039 g Palladiumacetat in 100 ml Acton.

25

Die wässrigen Lösungen 1 bis 3 werden separat bei 70°C für 15 Minuten gerührt. Dann wird die dritte zur zweiten hinzugegeben. Die vereinigten Mischungen werden bei 70°C für 15 Minuten gerührt bevor diese zur ersten gegeben werden. Hiernach gibt man Lösung 4 hinzu. Die erhaltene Mischung wird bei 70°C für 15 Minuten gerührt und anschließend auf ein Volumen von 400 ml Lösungen eingedampft. Das Gemisch wird sprühetrocknet und in statischer Luft bei 120°C für 2 Stunden und 300°C für 5

30

Stunden kalziniert. Der Katalysator wird hiernach leicht gemörsert und zu Tabletten

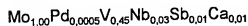
10

gepreßt. Diese werden über ein Sieb zerstoßen, um eine Siebfraction zwischen 0,35 und 0,7 mm zu erhalten.

Katalysator (II):

5

Ein Katalysator mit folgender Zusammensetzung wurde hergestellt:



10 Lösung 1:

40 g Ammoniummolybdat in 100 ml Wasser

Lösung 2:

12,0 g Ammoniummetavanadat in 200 ml Wasser

15

Lösung 3:

4,19 g Nioboxalat, 0,96 g Antimonoxalat, 0,68 g Calciumnitrat in 100 ml Wasser

Lösung 4:

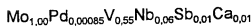
20 0,026 g Palladiumacetat in 100 ml Acton.

Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie in Katalysatorbeispiel (I) beschrieben.

Katalysator (III):

25

Ein Katalysator mit folgender Zusammensetzung wurde hergestellt:



30 Lösung 1: 40 g Ammoniummolybdat in 100 ml Wasser

Lösung 2:

14,7 g Ammoniummetavanadat in 200 ml Wasser

Lösung 3:

- 5 8,38 g Nioboxalat, 0,96 g Antimonoxalat, 0,68 g Calciumnitrat in 100 ml Wasser

Lösung 4:

0,044 g Palladiumacetat in 100 ml Aceton.

- 10 Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie in Katalysatorbeispiel (I) beschrieben.

Katalysator (IV):

Ein Katalysator mit folgender Zusammensetzung wurde hergestellt:

- 15 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,55}\text{Nb}_{0,08}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$

Lösung 1:

40 g Ammoniummolybdat in 100 ml Wasser

- 20 Lösung 2:

14,7 g Ammoniummetavanadat in 200 ml Wasser

Lösung 3:

12,75 g Nioboxalat, 0,96 g Antimonoxalat, 0,68 g Calciumnitrat in 100 ml Wasser

25

Lösung 4:

0,039 g Palladiumacetat in 100 ml Acton.

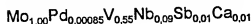
30

12

Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie in Katalysatorbeispiel (I) beschrieben.

Katalysator (V):

- 5 Ein Katalysator mit folgender Zusammensetzung wurde hergestellt:



Lösung 1:

40 g Ammoniummolybdat in 100 ml Wasser

10

Lösung 2:

14,7 g Ammoniummetavanadat in 200 ml Wasser

Lösung 3:

- 15 12,75 g Nioboxalat, 0,96 g Antimonoxalat, 0,68 g Calciumnitrat in 100 ml Wasser

Lösung 4:

0,044 g Palladiumacetat in 100 ml Acton.

- 20 Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie in Katalysatorbeispiel (I) beschrieben.
Vergleichsbeispiel

Katalysator (VI)

- 25 Katalysatorbeispiel (I) aus der deutschen nicht-vorveröffentlichten Patentanmeldung
P 19630832.1 mit der Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,0005}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}$
wurde hergestellt, um die höhere Raum-Zeit-Ausbeute der erfindungsgemäßen
Katalysatoren zu zeigen.

- 30 Lösung 1:

61,75 g Ammoniummolybdat und 0,039 g Palladiumacetat in 200 ml Wasser

Lösung 2:

10,22 g Ammoniummetavanadat in 250 ml Wasser

Lösung 3:

5 27,51 g Nioboxalat 25 ml Wasser

Die Lösungen werden separat bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Dann wird die dritte Lösung zur zweiten hinzugegeben. Die vereinigten Mischungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt bevor die erste Lösung hinzugegeben wird. Die erhaltene Mischung wird bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das Gemisch sprühgetrocknet und in statischer Luft bei 120°C für 2 Stunden und 300°C für 5 Stunden kalziniert. Der Katalysator wird hiernach leicht gemörsert und zu Tabletten gepreßt. Diese werden über ein Sieb zerstoßen, um eine Siebfraktion zwischen 0,35 und 0,7 mm zu erhalten.

15

Methode zur Katalysatoraustestung:

5 oder 10 ml des Katalysators wurde in einen Stahlreaktor mit 10 mm Innendurchmesser geladen. Der Katalysator wurde unter einem Luftstrom auf 250°C aufgeheizt. Anschließend wurde der Druck mittels eines Vordruckreglers eingestellt. Das gewünschte Ethan:Sauerstoff:Stickstoff-Gemisch wurde mit Wasser in eine Verdampferzone eindosiert, wo Wasser verdampfte und mit den Gasen vermischt wurde. Die Reaktionstemperatur wurde mit einem Thermoelement in der Katalysatorschüttung gemessen. Das Reaktionsgas wurde on-line gaschromatographisch analysiert.

25

In den Beispielen sind die folgende Begriffe definiert als:

Ethanumsatz (%) =

30 $100 \times \frac{[\text{CO}]_2 + [\text{CO}_2]_2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]}{([\text{CO}]_2 + [\text{CO}_2]_2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{CH}_3\text{COOH}])}$

Ethylenselektivität (%) =

$$100 \times ([C_2H_4]) / ([CO]_2 + [CO_2]/2 + [C_2H_4] + [CH_3COOH])$$

Essigsäureselektivität (%) =

5
$$100 \times ([CH_3COOH]) / ([CO]_2 + [CO_2]/2 + [C_2H_4] + [CH_3COOH])$$

worin

[] = Konzentrationen in mol% und

[C₂H₆] = Konzentration des nicht umgesetzten Ethans bedeutet.

10 Die Verweilzeit ist definiert als:

t (s) = Schüttvolumen des Katalysators (ml) / Volumenstrom des Gases durch den Reaktor bezogen auf die Reaktionsbedingungen (ml/s)

Reaktionsdurchführung:

15

Das Reaktoreingangsgas bestand aus 40 Vol% Ethan, 8 Vol% Sauerstoff, 32 Vol% Stickstoff und 20 Vol% Wasserdampf. Da die Raum-Zeit-Ausbeute vom Reaktionsdruck abhängig ist, wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit alle Versuchsbeispiele bei 15 bar durchgeführt. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse

20

sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt.

Im Vergleich zu dem Vergleichskatalysator (VI) werden mit den Katalysatoren (I), bis (V) bei gleichen Temperaturen wesentlich höhere Selektivitäten und Raum-Zeit-Ausbeuten zu Essigsäure erreicht.

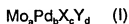
25

Tabelle 1:

| Bsp. | Katalysator | Temperatur (°C) | Druck (bar) | Verweilzeit (s) | Ethanolumsatz (%) | Essigsäure- selektivität (%) | Ethylen- selektivität (%) | Raum-Zeit- Ausbeute [kg/hm ³] | CO + CO ₂ Selektivität (%) |
|------|-------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------------------|---|---|
| 1 | (I) | 300 | 15 | 14 | 15 | 63 | 25 | 184 | 11 |
| 2 | (II) | 300 | 15 | 14 | 15 | 69 | 19 | 193 | 12 |
| 3 | (III) | 300 | 15 | 10 | 10 | 86 | 2 | 247 | 12 |
| 4 | (IV) | 280 | 15 | 15 | 14 | 91 | 1 | 215 | 8 |
| 5 | (IV) | 300 | 15 | 10 | 14 | 89 | 3 | 355 | 8 |
| 6 | (IV) | 300 | 15 | 7 | 13 | 81 | 11 | 410 | 8 |
| 7 | (IV) | 310 | 15 | 7 | 15 | 85 | 3 | 470 | 12 |
| 8 | (V) | 300 | 15 | 10 | 15 | 77 | 14 | 325 | 9 |
| 9 | (VI) | 280 | 15 | 30 | 15 | 77 | 2 | 72 | 21 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure aus einer gasförmigen
 5 Einspeisung von Ethan, Ethylen oder Gemischen davon sowie Sauerstoff bei
 erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß die gasförmige
 Einspeisung mit einem Katalysator zusammengebracht wird, der die Elemente
 Mo, Pd, X und Y in den Grammatomverhältnissen a:b:c:d in Kombination mit
 10 Sauerstoff enthält



wobei die Symbole X und Y folgende Bedeutung haben

X steht für eines oder mehrere der Elemente ausgewählt aus der Gruppe Cr,

15 Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te und W;

Y steht für eines oder mehrere der Elemente ausgewählt aus der Gruppe B, Al,
 Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg,
 Ca, Sr, Ba, Nb, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl und U;

20 die Indices a, b, c, d und x stehen für die Grammatomverhältnisse der
 entsprechenden Elemente, wobei

a=1;

b= 0,0001 bis 0,01;

c= 0,4 bis 1;

und

25 d= 0,005 bis 1 ist

und die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Oxidation zu Essigsäure bei > 150 kg/hm³
 liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X und/oder Y für
 30 mehrere Elemente stehen, wobei gegebenenfalls die Indizes c und d für
 verschiedene Elemente unterschiedliche Werte annehmen.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Bereich von 200 bis 500°C liegt.
- 5 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Reaktor im Bereich von 1 bis 50 bar liegt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß b im Bereich von 0,0001 bis 0,001 liegt.
- 10 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktor Ethan gemischt mit mindestens einem weiteren Gas zugeführt wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das als weiteres Gas Stickstoff, Sauerstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ethylen und /oder Wasserdampf zugeführt wird.
- 20 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine der folgenden Zusammensetzungen in Kombination mit Sauerstoff enthält:

$\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,0005}\text{V}_{0,45}\text{Nb}_{0,03}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$
 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,0005}\text{V}_{0,45}\text{Nb}_{0,03}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}\text{K}_{0,015}$
 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,45}\text{Nb}_{0,03}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$
 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,55}\text{Nb}_{0,03}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$
 25 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,45}\text{Nb}_{0,06}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$
 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,0008}\text{V}_{0,55}\text{Nb}_{0,06}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$
 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00085}\text{V}_{0,55}\text{Nb}_{0,06}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$
 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,55}\text{Nb}_{0,09}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$
 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,0008}\text{V}_{0,50}\text{Nb}_{0,15}\text{Te}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$
 30 $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,50}\text{Nb}_{0,09}\text{W}_{0,01}\text{Pd}_{0,0003}$

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit einem Trägermaterial gemischt oder auf einem Trägermaterial fixiert ist.
- 5 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der Oxidationsreaktion von Ethan und/oder Ethylen zu Essigsäure ≥ 70 Mol% liegt.
- 10 11. Katalysator zur selektiven Oxidation von Ethan, Ethylen oder Gemischen davon sowie Sauerstoff, enthaltend die Elemente Mo, Pd, X und Y in den Grammatomverhältnissen a:b:c:d in Kombination mit Sauerstoff
- $$\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{X}_c\text{Y}_d \quad (\text{I})$$

wobei die Symbole X und Y folgende Bedeutung haben

15 X steht für eines oder mehrere der Elemente ausgewählt aus der Gruppe: Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V und W;

Y steht für eines oder mehrere der Elemente ausgewählt aus der Gruppe: B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl und U;

20 die Indizes a, b, c und d stehen für die Grammatomverhältnisse der entsprechenden Elemente, wobei

a=1;

b=0,0001 bis 0,01;

c= 0,4 bis 1

25 und

d= 0,005 bis 1

ist und

die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Oxidationsreaktion bei $> 150 \text{ kg/hm}^3$ liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07C51/215 C07C51/25 B01J23/652

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 620 205 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 19 October 1994 see the whole document | 1-11 |
| P, X | WO 98 05619 A (HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG) 12 February 1998 cited in the application see the whole document | 1-11 |
| A | EP 0 294 845 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 14 December 1988 cited in the application see the whole document | 1-11 |
| X | US 4 499 301 A (MURIB JH) 12 February 1985 the whole document, in particular Example 1 | 11 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 1999

Date of mailing of the international search report

22/02/1999

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel.: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No.

PCT/EP 98/06414

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 620205 A | 19-10-1994 | AT 169612 T | 15-08-1998 |
| | | AU 673905 B | 28-11-1996 |
| | | AU 6292994 A | 24-10-1994 |
| | | BG 100045 A | 31-05-1996 |
| | | BR 9406104 A | 12-12-1995 |
| | | CA 2159486 A | 13-10-1994 |
| | | CN 1122131 A | 08-05-1996 |
| | | CZ 9502572 A | 15-05-1996 |
| | | DE 69412326 D | 17-09-1998 |
| | | ES 2119002 T | 01-10-1998 |
| | | FI 954739 A | 05-12-1995 |
| | | HU 73744 A | 30-09-1996 |
| | | JP 2770734 B | 02-07-1998 |
| | | JP 7089896 A | 04-04-1995 |
| | | WO 9422803 A | 13-10-1994 |
| | | NO 953970 A | 05-12-1995 |
| | | PL 311003 A | 22-01-1996 |
| | | SG 43820 A | 14-11-1997 |
| | | SK 125095 A | 03-04-1996 |
| | | US 5405996 A | 11-04-1995 |
| WO 9805619 A | 12-02-1998 | DE 19630832 A | 05-02-1998 |
| | | AU 4010597 A | 25-02-1998 |
| EP 294845 A | 14-12-1988 | US 5162578 A | 10-11-1992 |
| | | AU 608615 B | 11-04-1991 |
| | | AU 1758688 A | 15-12-1988 |
| | | CA 1305179 A | 14-07-1992 |
| | | DE 3870717 A | 11-06-1992 |
| US 4499301 A | 12-02-1985 | JP 1085945 A | 30-03-1989 |
| | | US 4552860 A | 12-11-1985 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06414

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C51/215 C07C51/25 B01J23/652

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 620 205 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 19. Oktober 1994 siehe das ganze Dokument | 1-11 |
| P, X | WO 98 05619 A (HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG) 12. Februar 1998 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument | 1-11 |
| A | EP 0 294 845 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 14. Dezember 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument | 1-11 |
| X | US 4 499 301 A (MURIB JH) 12. Februar 1985 das ganze Dokument, insbesondere Beispiel 1 | 11 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhafte erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/02/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Allard, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06414

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 620205 A | 19-10-1994 | AT 169612 T | 15-08-1998 |
| | | AU 673905 B | 28-11-1996 |
| | | AU 6292994 A | 24-10-1994 |
| | | BG 100045 A | 31-05-1996 |
| | | BR 9406104 A | 12-12-1995 |
| | | CA 2159486 A | 13-10-1994 |
| | | CN 1122131 A | 08-05-1996 |
| | | CZ 9502572 A | 15-05-1996 |
| | | DE 69412326 D | 17-09-1998 |
| | | ES 2119002 T | 01-10-1998 |
| | | FI 954739 A | 05-12-1995 |
| | | HU 73744 A | 30-09-1996 |
| | | JP 2770734 B | 02-07-1998 |
| | | JP 7089896 A | 04-04-1995 |
| | | WO 9422803 A | 13-10-1994 |
| | | NO 953970 A | 05-12-1995 |
| | | PL 311003 A | 22-01-1996 |
| | | SG 43820 A | 14-11-1997 |
| | | SK 125095 A | 03-04-1996 |
| | | US 5405996 A | 11-04-1995 |
| WO 9805619 A | 12-02-1998 | DE 19630832 A | 05-02-1998 |
| | | AU 4010597 A | 25-02-1998 |
| EP 294845 A | 14-12-1988 | US 5162578 A | 10-11-1992 |
| | | AU 608615 B | 11-04-1991 |
| | | AU 1758688 A | 15-12-1988 |
| | | CA 1305179 A | 14-07-1992 |
| | | DE 3870717 A | 11-06-1992 |
| | | JP 1085945 A | 30-03-1989 |
| | | | |
| US 4499301 A | 12-02-1985 | US 4552860 A | 12-11-1985 |